云 南 植 物 研 究 2002，**24**（4）：531 ~ 534
Acta Botanica Yunnanica

滇皂角中一个新三萜皂苷 GS-C′

滕荣伟，倪 伟，丁靖凯，王德祖，陈昌祥[*]
（中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室，云南 昆明 650204）

摘要：从滇皂角 *Gleditsia delavayi* Franch **荚果的水溶性部分分离到一个含有** 8 **个糖基的三萜皂苷。运用光谱方法鉴定其结构为：**3 – O – β – D – **吡喃木糖基**（1→2）– α – L – **阿拉伯吡喃糖基**（1→6）– β – D – **葡萄吡喃糖基** – 28 – O – β – D – **吡喃木糖基**（1→3）– β – D – **吡喃木糖基**（1→4）– α – L – **鼠李吡喃糖基**（1→2）–［α – L – **鼠李吡喃糖基**（1→6）］– β – D – **葡萄吡喃糖基刺囊酸**（GS-C′）。**应用** 2D NMR **谱，包括** TOCSY，^{1}H-^{1}H COSY，HMQC，HMQC-TOCSY，HMBC **和** ROESY **谱，全归属了其氢和碳的化学位移。**

关键词：滇皂角；豆科；GS-C′；NMR **全归属**
中图分类号：Q 946　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**0253 – 2700（2002）04 – 0531 – 04

A New Triterpenoid Saponin GS-C′ from *Gleditsia delavayi*

TENG Rong-Wei，NI Wei，DING Jing-Kai，WANG De-Zu，CHEN Chang-Xiang[*]
（*State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China*，*Kunming Institute of Botany*，*Chinese Academy of Sciences*，Kunming 650204，China）

Abstract： From the fruits of *Gleditsia delavayi* Franch.，a new triterpenoid saponin GS-C′ was isolated and its structure was determined to be 3-O-β-D-xylopyranosyl（1→2）-α-L-arabinopyranosyl（1→6）-β-D-glucopyranosyl-28-O-β-D-xylopyranosyl（1→3）-β-D-xylopyranosyl（1→4）-α-L-Rhamnopyranosyl（1→2）-［α-L-rhamnopyranosyl（1→6）］-β-D-glucopyranosyl echinocystic acid. Complete assignments of ^{1}H and ^{13}C spectra of GS-C′ were achieved by 2D NMR spectra，such as TOCSY，^{1}H-^{1}H COSY，HMQC，HMQC-TOCSY，HMBC and ROESY.

Key words： *Gleditsia delavayi*；Leguminosae，Gleditsia saponin C′；NMR complete assignments

从豆科植物中曾分离得到一些以刺囊酸（ecdinocystic acid）**为苷元的三萜皂苷，其结构比较复杂，具有** 3，28 – **双糖链结构，并且糖链常被一个或数个单萜酰基酰化**（Konishima **等**，1980；1982；1987）；**研究表明这些化合物具有一定的抗** HIV **活性，而单萜酰基是活性所必须的结构单元**（Konishima **等**，1995 ）。**滇皂角** *Gleditsia delavayi* Franch **属豆科植物，主要分布于我国贵州、云南，其荚果的水煎液富含皂苷，可代肥皂用（中国科学院昆明植物研究所编**，1984）。**本文对滇皂角荚果乙醇提取物的水溶性部分进行研究，从中分**

---

* **通讯联系人** Author for correspondence
收稿日期：2002 – 01 – 17，2002 – 03 – 28 **接受发表**
作者简介：滕荣伟（1975 – **）男，博士研究生，主要从事植物化学的研究。**

离得到一个新三萜皂苷 GS-C′，运用光谱和波谱方法，鉴定了其结构；应用 2D NMR 谱，包括 TOCSY，^{1}H-^{1}H COSY，HMQC，HMQC-TOCSY，HMBC 和 ROESY，对其氢和碳的化学位移进行了全归属。

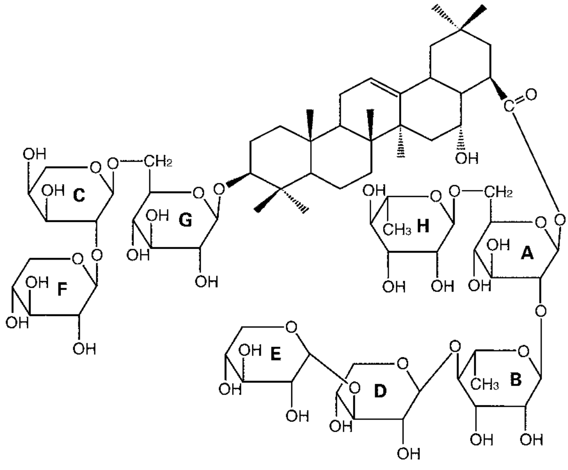

图1 三萜皂苷 GS-C′（1）的结构

Fig. 1 Structure of Gleditsia saponin C′（1）

皂苷 1：白色粉末。HRFAB^{+} – MS 谱显示 m/z：[M + H]$^{+}$ = 1617.739，FAB^{-} – MS 谱显示 m/z ：[M]$^{\pm}$ = 1616，结合^{13}C（DEPT）核磁谱，推得分子式为 $C_{74}H_{120}O_{38}$。

除 C – 28 以外，皂苷 1 的苷元部分的^{13}C NMR 数据与刺囊酸甲酯 – 3 – O – β – D – 葡萄吡喃糖苷的苷元^{13}C NMR 数据非常相似（表 1），可推定苷元为刺囊酸（Konishima 等，1982 ）。运用^{1}H – ^{1}H COSY，TOCSY，HMQC 归属了苷元氢的化学位移，指定结果经 HMBC 和 ROESY 图谱验证（表 1），故苷元为刺囊酸。

^{13}C NMR 谱显示皂苷 1 有 8 个糖基端基碳信号，分别为 δ 106.8，106.3，106.1，102.4，102.0，101.5，94.8。运用 HMQC 谱，获得与糖基碳相对应的端基氢质子分别为 δ 6.33，6.10，5.38，5.18，5.13，5.12，4.97，4.87，从而归属了糖的端基碳和氢的化学位移。HMQC-TOCSY 谱，可以获得每个糖基相应的碳化学位移，从而将每个糖基的碳信号相互区分开。

糖基部分的碳化学位移值与 gymnocladus saponin 糖基部分（Konishima 等，1987）的碳化学位移几乎一致（表 2），提示苷 1 具有 gymnocladus saponin 相同的糖基和连接方式，我们指定了苷 1 糖的种类分别为葡萄糖基（A，G），阿拉伯糖基（C），鼠李糖基（B，H）和木糖基（D，E，F）。糖基之间的连接以及糖基与苷元之间的连接通过 HMBC 和 ROES 谱得到进一步确证（表 2）。HMBC 谱观察到糖的端基质子与连接位置碳核的三键的远程相关信息，如：H_1-G（δ 4.87，d，7.13）和苷元 C-3（δ 89.1），H_1-C（δ 5.13）和 C_6-G（δ 69.8）以及 H_1-F（δ 4.97，d，7.03）和 C_2-C（δ 80.6）之间的远程相关；同时在 HMBC 谱上还观察到下列氢和碳的远程相关信息即：H_1-E（δ 5.12）和 C_3-D（δ 87.6），H_1-D（δ 5.18，d，6.74）和 C_4-B（δ 83.9），H_1-B（δ 6.33）和 C_2-A（δ 76.7），H_1-H（δ 5.38，brs）和 C_6-A（δ 66.9），H-A_1（δ 6.10，d，7.32）和苷元 C-28（δ 176.2）之间的远程相关。ROESY 图谱还观察到质子之间的 NOE 相关也进一步证实糖基之间的连接，如：H_1-G（δ 4.87，d，7.13）和苷元 H-3（δ 3.46），H_1-F（δ 4.97，d，7.03）和 H_2-C（δ 4.51），H_1-E（δ 5.12）和 H_3-D（δ 4.04），H_1-D（δ 5.18，d，6.74）和 H_4-B（δ 4.39），H_1-B（δ 6.33）和 H_2-A（δ 4.27）之间相关。FAB-MS^{-}出现的碎片峰进一步得以证实。因此皂苷 1 的结构推定为：3-O-β-D-木

表 1　皂苷 1 苷元的[1]H 和[13]C NMR 数据（溶剂：C_5D_5N-d_5，J：Hz）

Table 1　^{1}H and ^{13}C NMR data of the aglycon of saponin **1**（δ in C_5D_5N，J：Hz）

	δC（文献值）	δC	δH		δC（文献值）	δC	δH
1	38.9	39.1	1.65；1.15	16	74.4	74.1	5.22（brs）
2	26.5	26.9	2.29；1.88	17	49.1	49.7	
3	88.9	89.1	3.46	18	41.3	41.6	3.43（brd，13.78）
4	39.5	39.7		19	47.0	47.6	2.72（brt，13.17）；1.32
5	56.0	56.3	0.89	20	30.8	30.9	
6	18.5	18.8	1.73；1.56	21	35.9	36.4	2.38；1.41
7	33.4	33.6	1.65；1.38	22	32.4	32.0	2.43；2.22
8	39.9	40.3		23	28.3	28.5	1.31（s）
9	47.1	47.3	1.86	24	17.0	17.2	0.98（s）
10	37.1	37.3		25	15.6	16.0	0.92（s）
11	23.7	24.0	2.04	26	17.2	17.7	1.11（s）
12	122.6	122.7	5.57（brs）	27	27.2	27.3	1.85（s）
13	144.5	144.5		28	177.7	176.2	
14	41.9	42.3		29	33.2	33.3	0.88（s）
15	35.9	36.1	2.23；2.02	30	24.7	24.9	1.10（s）

表 2　皂苷 1 糖基部分的[1]H 和[13]C NMR 数据（溶剂：C_5D_5N-d_5，J：Hz）

Table 2　^{1}H and ^{13}C NMR data for sugar residuals of Saponin **1**（δ in C_5D_5N，J：Hz）

	δC（文献值）	δC	δH		δC（文献值）	δC	δH
3-O-G-1	105.6	106.8	4.87（d，7.13）	B-1	101.4	101.5	6.33（brs）
2	75.4	75.8	4.05	2	71.7	71.8	5.79（brs）
3	78.1	78.5	4.13	3	72.4	72.7	4.69（brd，8.19）
4	71.6	72.3	4.13	4	84.1	83.9	4.39
5	75.9	76.2	4.01	5	68.3	68.5	4.46
6	68.4[a]	69.8[a]	4.64（brd，9.34）；4.19	6	18.6[e]	18.8[e]	1.71（d，4.82）
C-1	101.6	102.4	5.13	D-1	106.3	106.1	5.18（d，6.74）
2	79.3	80.6	4.51	2	75.0	75.2	4.04
3	72.2	72.7	4.39	3	87.7	87.6	4.04
4	67.3	67.6	4.30	4	68.9	69.2	4.00
5	63.6	64.4	4.28；3.74（brd，10.50）	5	67.1[d]	66.9[d]	4.18；3.43
F-1	105.7[b]	106.3[b]	4.97（d，7.03）	E-1	105.9[b]	106.3[b]	5.12
2	75.0	75.5	4.01	2	75.1	75.1	4.00
3	77.9	78.0	4.05	3	78.1	78.2	4.13
4	70.8[c]	70.9[c]	4.12	4	70.7[c]	70.9[c]	4.10
5	67.0[d]	66.9[d]	4.38；3.58（dd，12.52，9.54,）	5	67.3	67.4	4.25；3.63（brd，10.40）
28-O-A-1	95.0	94.8	6.10（d，7.32）	H-1	102.0	102.0	5.38（brs）
2	78.9	76.7	4.27	2	72.2	72.2	4.44
3	77.9	79.2	4.18	3	72.6	72.6	4.12
4	71.4	71.3	4.07	4	73.9	74.1	4.20
5	76.5	77.7	4.01	5	69.6[a]	69.8[a]	4.23
6	66.8[d]	66.9[d]	4.43；4.09	6	18.6[e]	18.8[e]	1.60（d，4.82）

[a-e] signals overlap with each other

糖吡喃糖基(1→2)-α-L-阿拉伯吡喃糖基(1→6)-β-D-葡萄吡喃糖基-28-O-β-D-木糖吡喃糖基(1→3)-β-D-木糖吡喃糖基-(1→4)-α-L-鼠李吡喃糖基-(1→2)-[α-L-鼠李吡喃糖基-(1→6)]-β-D-葡萄吡喃糖基刺囊酸。Konishima 曾从皂角（Gleditsia Japonica）中分得 GS-B 和 GS-C。这两个苷经脱单萜酰基反应得到产物 Gleditsia saponin C′（GS-C′）（Konishima 等，1980），皂苷 1 的结构与 GS-C′相同，但为植物中分离到的新天然产物，并进行了全归属。

实验部分

FABMS 在 VG Autospec-3000 质谱仪上测定；IR 在 Bio-Red FTS-135 谱仪上测定；旋光在日本 HORIBA SEPA-300 数字旋光仪上测定。所有核磁共振实验都在 Bruker DRX-500MHz 超导核磁共振仪器上测定，**1**（56 mg）溶于约 0.4 mL C_5D_5N 于室温条件下测定核磁共振实验，^1H 和 ^{13}C 化学位移以吡啶最低场信号（氢 δ 8.71 和碳 δ 149.9）为内标。TOCSY 实验以 120 ms 为自旋锁定时间；HMQC-TOCSY 实验以 150 ms 为自旋锁定时间；HMBC 运用 62.5 ms（优化观察 $^nJ_{C,H} = 8Hz$，$n > 1$）以获得 ^1H-^{13}C 远程相关；ROESY 实验自旋锁定时间为 300 ms。

滇皂角 *Gleditsia delavayi* Franch 荚果于 1998 年 9 月采自云南省元江县，凭证标本存放在中国科学院昆明植物所标本室。粉碎干燥的荚果 2 kg 用 50%乙醇加热提取 3 次，粗提物在水和氯仿分配 3 次，水部分再用正丁醇萃取。得到正丁醇部分 17.5 g，经过硅胶柱层析（$CHCl_3$：MeOH：H_2O 7∶3∶0.5 v/v）和反相 RP-8 柱层析（MeOH：H_2O 6∶4 和 7∶3 v/v）分离得到皂苷 **1**（165 mg）。

皂苷 **1**：白色粉末，mp：182 – 184^0. $[\alpha]_D^{26}$ – 16.03^0（*c* 0.31，MeOH）. FABMS m/z：1616 $[M]^-$，1484 $[M-132$（xylopyranosyl）$]^-$，1470 $[M-146$（rhamnospyranosyl）$]^-$，1352 $[M-132-132]^-$，1188 $[M-132-132-164$（glucopyranosyl）$]^-$，898 $[M-132-132-146-146-162]^-$，765 $[M-1-132-132-146-146-162-132]^-$，633 $[M-1-132-132-146-146-162-132-132]^-$，469 $[M-1-132-132-146-146-162-132-132-164]^-$，337，263. IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3418，2933，1736，1638，1453，1387，1308，1163，1080，1045，813，786 cm^{-1}。氢和碳化学位移见表 1 和 2。

致谢　本室物理仪器组梁惠玲、吴玉代测质谱，周琳代测红外光谱，张雪梅代测旋光。本工作由重庆奥妮化妆品有限公司资助。

〔参 考 文 献〕

中国科学院昆明植物研究所编，1984. 云南种子植物名录（上册）[M]. 昆明：云南人民出版社，556

Konishima T，Inui H，Sato K，*et al*，1980. Legume saponin of *Gleditsia japonica* Miquel. II. Desmonoterpenyl glycoside of echinocystic acid [J]. *Chem Pharm Bull*，**28**（12）：3473—3478

Konishima T，Sawada T，1982. Legume saponin of *Gleditsia japonica* Miquel. IV. ^{13}C-Nuclear magnetic resonance spectral studies for structure elucidation of gleditsia saponon B and C [J]. *Chem Pharm Bull*，**30**（8）：2747—2760

Konishima T，Kozuka M，Sawada T，1987. Studies on the constituents of leguminous plants，the structure of a new triterpenoid saponin from the fruits of *gymnocladus chinensis* Baillon [J]. *Chem Pharm Bull*，**35**（1）：46—52

Konoshima T，Yasuda I，Kashidawa Y，*et al*，1995. Anti-aids agents，21. Triterpenoid saponins as anti-HIV principles from fruits of *gleditsia japonica* and *gymnocladus chinensis*，and a structure-activity correlation [J]. *J Nat Prod*，**58**（9）：1372—1375